

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 12 月 29 日 (29.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/123974 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C22C 38/00, B22F 1/00, H01F 1/053
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011241
- (22) 国際出願日: 2005 年 6 月 20 日 (20.06.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-183288 2004 年 6 月 22 日 (22.06.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

2-1-5 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP). 美濃輪 武久 (MINOWA, Takehisa) [JP/JP]; 〒9158515 福井県武生市北府 2-1-5 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP).

- (74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

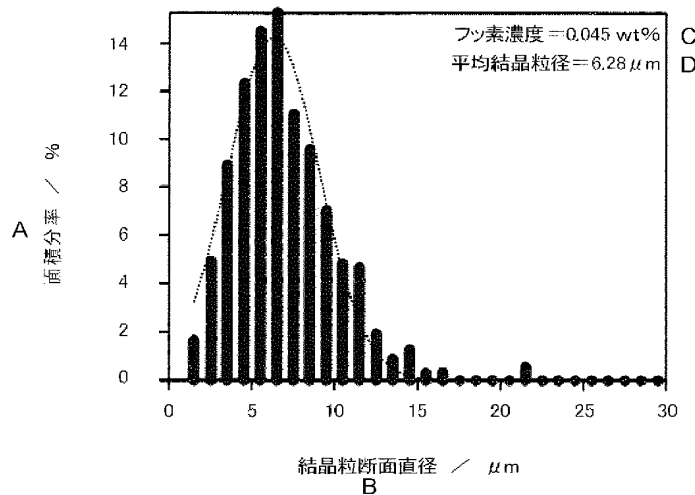
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 廣田 晃一 (HI-ROTA, Koichi) [JP/JP]; 〒9158515 福井県武生市北府

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: R-Fe-B-BASED RARE EARTH PERMANENT MAGNET MATERIAL

(54) 発明の名称: R - F e - B 系希土類永久磁石材料



- A AREA RATIO (%)
- B CROSS-SECTIONAL DIAMETER OF CRYSTAL GRAIN (μm)
- C FLUORINE CONCENTRATION = 0.045 wt%
- D AVERAGE CRYSTAL GRAIN DIAMETER = 6.28 μm

(57) **Abstract:** Disclosed is an R-Fe-B-based rare earth permanent magnet material which is characterized by being composed of, in mass percent, 25-45 wt% of R (R is one or more of Nd, Pr, Dy Tb and Ho), 0.1-4.5 wt% of Co, 0.8-1.4 wt% of B, 0.05-3.0 wt% of Al, 0.02-0.5 wt% of Cu, 0.03-0.5 wt% of M (M is one or more of Zr, Hf, Ti, Cr, Nb, Mo, Si, Sn, Zn, V, W and Cr), 0.01-0.5 wt% of C, 0.05-3.0 wt% of O, 0.002-0.1 wt% of N, 0.001-2.0 wt% of F and the balance of Fe and unavoidable impurities.

[続葉有]



WO 2005/123974 A1



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 質量百分率で  $R = 25 \sim 45 \text{ wt} \%$  (RはNd、Pr、Dy、Tb及びHoのうち1種又は2種以上)、 $Co = 0.1 \sim 4.5 \text{ wt} \%$ 、 $B = 0.8 \sim 1.4 \text{ wt} \%$ 、 $Al = 0.05 \sim 3.0 \text{ wt} \%$ 、 $Cu = 0.02 \sim 0.5 \text{ wt} \%$ 、 $M = 0.03 \sim 0.5 \text{ wt} \%$  (MはZr、Hf、Ti、Cr、Nb、Mo、Si、Sn、Zn、V、W及びCrのうち1種又は2種以上)、 $C = 0.01 \sim 0.5 \text{ wt} \%$ 、 $O = 0.05 \sim 3.0 \text{ wt} \%$ 、 $N = 0.002 \sim 0.1 \text{ wt} \%$ 、 $F = 0.001 \sim 2.0 \text{ wt} \%$ 、残部Fe及び不可避の不純物からなることを特徴とするR-Fe-B系希土類永久磁石材料。

## 明 細 書

## R-Fe-B系希土類永久磁石材料

## 技術分野

[0001] 本発明は、磁気特性を著しく改良したR-Fe-B系希土類永久磁石材料に関する。

## 背景技術

[0002] 希土類永久磁石は、優れた磁気特性と経済性を有するため、電気・電子機器の分野で幅広く使用され、近年、需要が増大し、その高特性化が要求されている。希土類永久磁石のうち、R-Fe-B系希土類永久磁石は、希土類-コバルト系磁石に比べて主要元素の一つであるNdがSmより資源的に豊富であり、磁気特性的にも希土類-コバルト磁石をはるかに凌ぐ。更に、大部分が安価なFeで占められ、経済的にも有利であるため、極めて優れた永久磁石材料である。

しかしながら、R-Fe-B系永久磁石は、(1)Feを多く含有するため磁石自体が非常に錆びやすく、何らかの表面処理を施す必要がある、(2)キュリー点が低く、高温環境下での使用が困難等の課題も有する。

[0003] これまで、R-Fe-B系永久磁石の磁気特性の更なる向上、及び上記課題を改善するために、様々な元素の添加が検討されている。例えば、安定した保磁力を得るために、Ti、Ni、Bi、V等を添加した磁石材料(特開昭59-64733号公報、特開昭59-132104号公報参照)、保磁力を改善するために、Te、Zn、Se等を含有した磁石材料(特開昭60-176203号公報参照)、熱処理条件の最適化のために、Cuを0.02~0.5at%添加した磁石材料(特開平1-219143号公報参照)、耐食性の改善のために、FeをCo及びNiで高濃度に置換した磁石材料(特許第2675430号公報参照)、安価で保磁力かつ比電気抵抗を向上させるために、希土類酸化物 $R'_m O_n$  ( $R'$ はY、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)を添加した磁石材料(特開平11-251125号公報参照)などが提案されている。

[0004] 酸素、炭素等のガス系元素については、粒界相に偏在する余剰の希土類元素を消費し、磁気特性を低下させるとして、一般に排除すべき不純物として扱われている

。そのため、同ガス系不純物の混入を低減するために、製造工程において磁石合金又はその粉末をこれら元素から隔離する方法や、高純度の原料の使用、原料から混入した不純物元素を系外に除去する方法等が提案されている。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、磁気特性を著しく改良したR-Fe-B系希土類永久磁石材料を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、R-Fe-B系永久磁石に適量添加されたフッ素は、R-O-F化合物(RはNd、Pr、Dy、Tb及びHoのうち1種又は2種以上、Oは酸素、Fはフッ素)を生成し、該磁石の粒界部分に偏在することを知見した。また、R-O-F化合物が磁石中に微細に分散することで、上記R-Fe-B永久磁石材料の焼結工程において主相結晶粒の成長を抑える効果を有し、これによりR-Fe-B永久磁石材料の保磁力を上昇させることを見出し、本発明をなすに至った。
- [0007] 即ち、本発明は、質量百分率でR=25~45wt% (RはNd、Pr、Dy、Tb及びHoのうち1種又は2種以上)、Co=0.1~4.5wt%、B=0.8~1.4wt%、Al=0.05~3.0wt%、Cu=0.02~0.5wt%、M=0.03~0.5wt% (MはZr、Hf、Ti、Cr、Nb、Mo、Si、Sn、Zn、V、W及びCrのうち1種又は2種以上)、C=0.01~0.5wt%、O=0.05~3.0wt%、N=0.002~0.1wt%、F=0.001~2.0wt%、残部Fe及び不可避の不純物からなることを特徴とするR-Fe-B系希土類永久磁石材料を提供する。

### 発明の効果

- [0008] 本発明により、保磁力が向上し、角型性の優れたR-Fe-B系希土類永久磁石材料が安定して製造可能となり、産業上その利用価値は極めて高い。

### 図面の簡単な説明

- [0009] [図1]フッ素を0.045質量%添加したときのR-Fe-B系磁石材料の焼結体粒度分

布を示す図である。

[図2]フッ素無添加のR-Fe-B系磁石材料の焼結体粒度分布を示す図である。

[図3]希土類永久磁石の反射電子像とNd、酸素、フッ素の元素分布を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明のR-Fe-B系希土類永久磁石材料は、質量百分率(wt%)で  
R(Nd、Pr、Dy、Tb、Hoの1種又は2種以上):25~45wt%、  
Co:0.1~4.5wt%、  
B:0.8~1.4wt%、  
Al:0.05~3.0wt%、  
Cu:0.02~0.5wt%、  
M(Zr、Hf、Ti、Cr、Nb、Mo、Si、Sn、Zn、V、W、Crの1種又は2種以上):0.03~0.5wt%、  
C:0.01~0.5wt%、  
O:0.05~3.0wt%、  
N:0.002~0.1wt%、  
F:0.001~2.0wt%、  
Fe及び不可避の不純物:残部  
からなる。

[0011] 本発明のR-Fe-B系希土類永久磁石材料に用いるRは、ネオジム(Nd)、プラセオジム(Pr)、ジスプロシウム(Dy)、テルビウム(Tb)及びホロミウム(Ho)であり、これらのうちの1種又は2種以上を用いる。

[0012] ここで、R(Nd、Pr、Dy、Tb及びHoのうちの1種又は2種以上)の量が永久磁石材料中25wt%未満では保磁力が著しく低下し、45wt%を超えると残留磁束密度の減少が著しいため、Rは25~45wt%に範囲を限定する。より好ましくは28~32wt%である。

[0013] Bが0.8wt%未満では保磁力の減少が著しくなり、1.4wt%を超えると残留磁束密度の減少が著しくなるため、Bは0.8~1.4wt%に範囲を限定する。より好ましく

は0.85～1.15wt%である。

- [0014] Alは、低コストで保磁力を上昇させる効果がある。0.05wt%未満では保磁力を上昇させる効果が小さくなり、3.0wt%を超えると残留磁束密度が著しく低下するため、Alは0.05～3.0wt%に範囲を限定する。より好ましくは0.08～1.5wt%である。
- [0015] Cuは0.02wt%未満では保磁力を上昇させる効果が小さくなり、0.5wt%を超えると残留磁束密度の減少が大きいいため、Cuは0.02～0.5wt%に範囲を限定する。より好ましくは0.02～0.3wt%である。
- [0016] M(MはZr、Hf、Ti、Cr、Nb、Mo、Si、Sn、Zn、V、W及びCrのうち1種又は2種以上)は磁気特性のうち、特に保磁力を上昇させる上で有効である。Mが0.03wt%未満では保磁力を上昇させる効果が非常に小さくなり、0.5wt%を超えると残留磁束密度の減少が著しくなるため、Mは0.03～0.5wt%に範囲を限定する。より好ましくは0.05～0.5wt%である。
- [0017] なお、本発明に用いる各種構成元素は、原料として用いるFeやAlとの化合物又は混合物であってもよい。
- [0018] 酸素(O)は、0.05wt%未満では過焼結になりやすく、また、角型性が悪化するため好ましくない。3.0wt%を超えると保磁力が著しく低下し、角型性が悪くなるため好ましくない。そのため酸素は0.05～3.0wt%の範囲に限定する。より好ましくは0.05～1.0wt%である。
- [0019] 炭素(C)は0.01wt%未満では過焼結になりやすく、また、角型性が悪化するため好ましくない。0.5wt%を超えると、保磁力が低下し、粉の劣化が著しいため好ましくない。そのため炭素は0.01～0.5wt%の範囲に限定する。より好ましくは0.02～0.3wt%である。
- [0020] 窒素(N)は、0.002wt%未満では過焼結になりやすく、角型性が悪化するため好ましくない。0.1wt%を超えると焼結性及び角型性が悪くなるため好ましくない。そのため窒素は0.002～0.1wt%の範囲に限定する。より好ましくは0.005～0.5wt%である。
- [0021] フッ素(F)は、0.001wt%未満では結晶粒が成長しやすくなり、保磁力が低下し、

また、角型性が悪化するため好ましくない。2. 0wt%を超えると残留磁束密度(Br)が著しく低下し、更に焼結体フッ素化合物相の粒径が肥大し、メッキ劣化を生ずる原因となるため好ましくない。そのためフッ素は0. 001~2. 0wt%の範囲に限定する。より好ましくは0. 005~1. 5wt%、更に好ましくは0. 008~1. 0wt%である。

[0022] フッ素の添加方法は、フッ素を適量含有する熔融塩電解法又はCa還元法により製造された希土類(R)メタル(RはNd、Pr、Dy、Tb及びHoのうち1種又は2種以上)、R-T合金(RはNd、Pr、Dy、Tb及びHoのうち1種又は2種以上、TはFeあるいはFeとその他の少なくとも1種類以上の遷移金属である)又はR-T-B合金(RはNd、Pr、Dy、Tb及びHoのうち1種又は2種以上、TはFeあるいはFeとその他の少なくとも1種類以上の遷移金属、Bはボロンである)を用いることで添加する方法、又は、R-Fe-B合金粉(RはNd、Pr、Dy、Tb及びHoのうち1種又は2種以上)、又は同組成となる混合粉に適量の希土類フッ化物( $\text{NdF}_3$ 、 $\text{PrF}_3$ 、 $\text{DyF}_3$ 、 $\text{TbF}_3$ 及び $\text{HoF}_3$ のうち1種又は2種以上)を混合添加する方法のどれでもよい。

[0023] 本発明のR-Fe-B系希土類永久磁石材料において、Feの一部をCoで置換すると、キュリー温度( $T_c$ )を上昇させる上で有効であるが、0. 1wt%未満ではキュリー温度を上昇させる効果が小さくなるため好ましくない。4. 5wt%を超えると原料価格が高く、コスト的に不利であるため、Coは0. 1~4. 5wt%の範囲に限定する。より好ましくは0. 2~4. 3wt%である。

[0024] また、使用原料中に含まれ、あるいは製造工程中で混入する不可避のLa、Ce、Sm、Y、Ni、Mn、Ca、Mg、Ba、Li、Na、S、P等の不純物の微量の存在は、本発明の効果を損ねるものではない。

[0025] 本発明のR-Fe-B系希土類永久磁石材料は、通常の方法により製造すればよい。即ち、上記組成からなる合金の casting、粗粉碎、微粉碎、成形、焼結、更に焼結温度よりも低い温度での熱処理を経て製造される。

[0026] 例えば、上記組成となるように所用の原料を使用し、これを高周波溶解などの手法で溶解後、 castingする。これをクラッシャー及びブラウンミル等で粒径0. 1~1mm程度の平均粒径に粗粉碎し、更に不活性ガス雰囲気中ジェットミル等にて平均粒径0. 01~30  $\mu\text{m}$ 程度に微粉碎し、10~15kOeの磁界中でプレス圧1~1. 5ton/cm<sup>2</sup>で

成形後、真空雰囲気中1,000～1,200℃で焼結し、Ar雰囲気中400～600℃で熱処理を行って永久磁石材料を得ることができる。この場合、原料合金にストリップキャストを使用し、水素化脱水素化処理で粗粉碎したものをを用いてもよい。更に、焼結助剤として、Rリッチな合金を母合金に添加混合したものをを用いてもよい。

### 実施例

[0027] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0028] [実施例1～5、比較例1～3]

出発原料として、Ndメタル(フッ素含有量0.0～10.0wt%)、Dyメタル(フッ素含有量0.0～5.0wt%)、電解鉄、Co、フェロボロン、Al、Cu、Tiを適宜使用し、質量比で30Nd-1Dy-BAL. Fe-4Co-1.1B-0.3Al-0.2Cu-0.1Ti-XF(X=0.0～3.5)の組成に配合後、高周波溶解し、水冷銅鑄型で鑄造することにより各種組成の鑄塊を得た。

[0029] 次に、これらの鑄塊をブラウンミルで粗粉碎し、更に窒素気流中のジェットミルにて平均粒径4 $\mu$ m程度の微粉を得た。その後、これらの微粉を成形装置の金型に充填し、10kOeの磁界中で配向し、磁界に対して垂直方向に1ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。その成形体を1,060℃で2時間、真空雰囲気中で焼結し、更に冷却した後、600℃で1時間、Ar雰囲気中で熱処理し、各種組成のR-Fe-B系希土類永久磁石材料を得た。これらの磁石材料の酸素濃度は0.287～0.364wt%、炭素濃度は0.039～0.046wt%、窒素濃度は0.008～0.016wt%であった。

[0030] 得られた磁石材料について、残留磁束密度(Br)及び保磁力(iHc)を測定し、その結果を表1に示した。表1よりフッ素の添加量が1.8wt%までは無添加のものと比べて残留磁束密度を低下させることなく保磁力を増加させることができた。フッ素添加量が1.8wt%を超えると残留磁束密度(Br)が著しく低下した。

[0031] [表1]

	フッ素添加量 (wt%)	Br (kG)	iHc (kOe)	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)
比較例 1	無添加	13.02	14.97	0.040	0.340	0.014
実施例 1	0.05	13.06	15.70	0.042	0.351	0.010
実施例 2	0.12	13.10	16.21	0.039	0.364	0.011
実施例 3	0.56	13.11	16.08	0.040	0.301	0.008
実施例 4	1.1	13.12	15.93	0.046	0.361	0.011
実施例 5	1.8	12.98	15.53	0.046	0.287	0.012
比較例 2	2.7	11.72	15.62	0.043	0.330	0.010
比較例 3	3.5	10.68	15.37	0.043	0.309	0.016

## [0032] [実施例6]

出発原料として、Ndメタル(フッ素含有量0.0～10.0wt%)、Dyメタル(フッ素含有量0.0～5.0wt%)、電解鉄、Co、フェロボロン、Al、Cu、Zrを適宜使用し、質量比で30Nd-1Dy-BAL. Fe-4Co-1.1B-0.3Al-0.2Cu-0.1Zr-XF(X=0.045)の組成に配合後、高周波溶解し、水冷銅鑄型で鑄造することにより、表示組成の鑄塊を得た。

次に、実施例1と同様にしてR-Fe-B系希土類永久磁石材料を得た。この磁石材料の酸素濃度は0.352wt%、炭素濃度は0.039wt%、窒素濃度は0.12wt%であった。

得られた磁石材料について、残留磁束密度(Br)及び保磁力(iHc)を測定したところ、Br=13.03kG、iHc=16.02kOeと良好な磁気特性であった。更に、同磁石材料の磁化方向断面を鏡面が出るまで湿式研磨後、磁石をHCl-HNO<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>H混合液に1分間浸漬し、結晶粒界をエッチングし、残った主相の粒径を光学顕微鏡写真をもとに画像解析して測定し、その粒度分布を調べた(図1参照)。その結果、平均結晶粒径は、6.28μmで、粒度分布もシャープであり、実操業の安定化に寄与することが確認された。

## [0033] [比較例4]

出発原料として、Ndメタル(フッ素含有量<0.005wt%)、Dyメタル(フッ素含有量<0.005wt%)、電解鉄、Co、フェロボロン、Al、Cu、Zrを適宜使用し、質量比で

30Nd-1Dy-BAL. Fe-4Co-1.1B-0.3Al-0.2Cu-0.1Zr-XF (X<0.001)の組成に配合後、高周波溶解し、水冷銅鑄型で鑄造することにより表示組成の鑄塊を得た。

次に、実施例1と同様にしてR-Fe-B系希土類永久磁石材料を得た。この磁石材料の酸素濃度は0.384wt%、炭素濃度は0.041wt%、窒素濃度は0.13wt%であった。

得られた磁石材料について、残留磁束密度(Br)及び保磁力(iHc)を測定したところ、Br=12.98kG、iHc=14.62kOeの磁気特性であった。また、同磁石材料の粒度分布を実施例6と同様の方法で調べた(図2参照)。その結果、平均結晶粒径は9.47 $\mu$ mで、更に粒径20 $\mu$ mを超える異常成長粒が存在することがわかった。

実施例6で得られた磁石材料のNd、フッ素、酸素の分布と反射電子像をEPMAにより観察(図3参照)した。同図からフッ素は粒界部分にNd-O-F化合物として偏在していることが確認された。

[0034] [実施例7～10、比較例5～7]

出発原料として、Ndメタル(フッ素含有量0.0～10.0wt%)、Dyメタル(フッ素含有量0.0～5.0wt%)、電解鉄、Co、フェロボロン、Al、Cu、Zrを適宜使用し、質量比で30Nd-1Dy-BAL. Fe-4Co-1.1B-0.3Al-0.2Cu-0.1Zr-XF (X=0.03～3.3)の組成に配合後、高周波溶解し、水冷銅鑄型で鑄造することにより、各種組成の鑄塊を得た。

次に、実施例1と同様にして各種組成のR-Fe-B系希土類永久磁石材料を得た。これらの磁石材料の酸素濃度は0.261～0.356wt%、炭素濃度は0.041～0.046wt%、窒素濃度は0.008～0.015wt%であった。

得られた磁石材料を5×5×2mmの形状に加工し、Niメッキを施した後、以下の条件の下で耐食試験を実施し、試験後の外観観察を行った。

浸漬液:5%NaCl水溶液

温度:35℃

時間:24時間

結果を表2に示す。フッ素添加量が2.6wt%以上で著しくメッキ劣化が生じた。

[0035] [表2]

	フッ素添加量 (wt%)	試験後の外観	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)
実施例 7	0.03	良好	0.044	0.286	0.012
実施例 8	0.56	良好	0.042	0.330	0.010
実施例 9	1.2	良好	0.046	0.307	0.011
実施例 10	1.9	良	0.043	0.356	0.008
比較例 5	2.6	ピンホール発生	0.043	0.290	0.012
比較例 6	2.8	ピンホール発生	0.041	0.292	0.013
比較例 7	3.3	メッキ膜剥離	0.044	0.261	0.015

[0036] [実施例11～14、比較例8～10]

出発原料として、Ndメタル(フッ素含有量0.001wt%)、Dyメタル(フッ素含有量0.002wt%)、電解鉄、Co、フェロボロン、Al、Cu、Zrを適宜使用し、質量比で29Nd-2Dy-BAL. Fe-4Co-1.1B-0.3Al-0.2Cu-0.1Zrの組成に配合後、高周波溶解し、水冷銅鑄型で鑄造することにより得た鑄塊をブラウンミルで粗粉碎を行った。得られた粗粉にNdF<sub>3</sub>粉を無添加から、混合後のフッ素濃度が0.04～4.1wt%となるように添加し、窒素気流中のジェットミルにて平均粒径4.3μm程度の微粉を得た。その後、実施例1と同様にして各種組成のR-Fe-B系希土類永久磁石材料を得た。これらの磁石材料の酸素濃度は0.352～0.432wt%、炭素濃度は0.043～0.050wt%、窒素濃度は0.009～0.020wt%であった。

[0037] 得られた磁石材料について、残留磁束密度(Br)及び保磁力(iHc)を測定し、その結果を表3に示した。同表よりフッ素の添加量が1.6wt%までは無添加のものと比べて残留磁束密度を著しく低下させることなく保磁力を増加させることができた。フッ素添加量が4.1wt%を超えるとフッ素を添加しないものより保磁力が減少することがわかる。特にフッ素添加量が0.8wt%のとき、無添加のものに比べ、保磁力が1.3kOe程度増加させることができた。

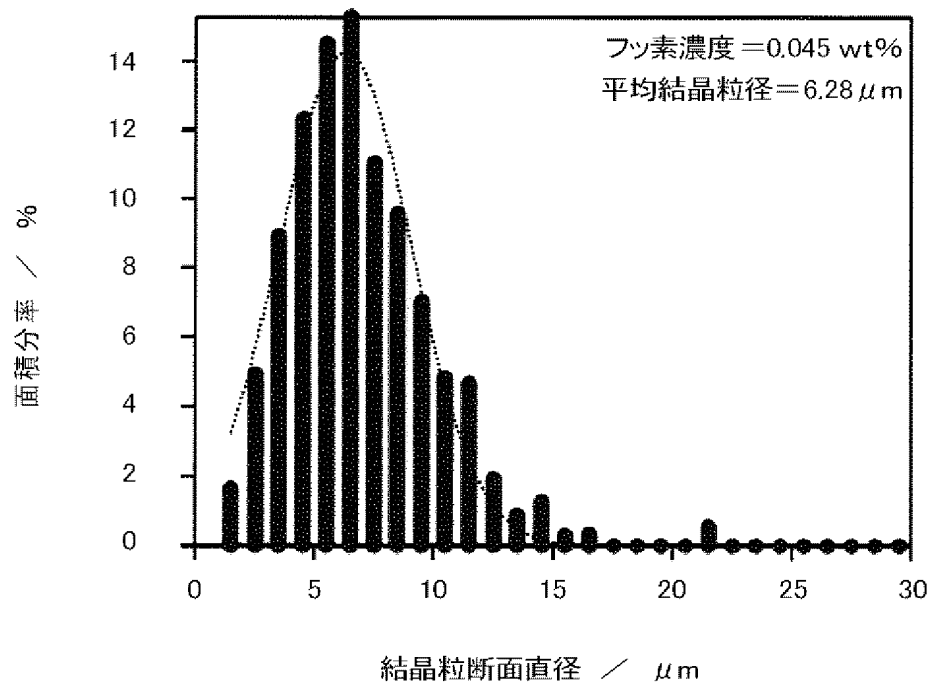
[0038] [表3]

	フッ素添加量 (wt%)	Br (kG)	iHc (kOe)	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)
比較例 8	無添加	12.76	16.02	0.044	0.407	0.010
実施例 11	0.04	12.80	16.81	0.043	0.432	0.009
実施例 12	0.8	12.73	17.34	0.044	0.366	0.013
実施例 13	1.3	12.60	17.21	0.046	0.408	0.011
実施例 14	1.6	12.54	17.05	0.045	0.426	0.009
比較例 9	3.6	10.51	16.75	0.047	0.374	0.015
比較例 10	4.1	8.08	14.38	0.050	0.352	0.020

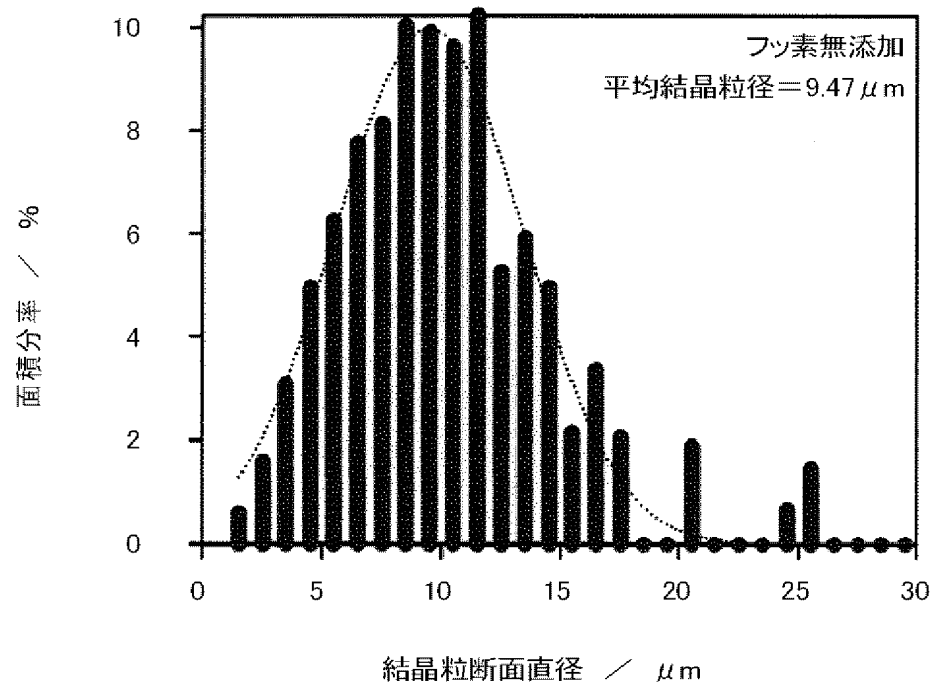
## 請求の範囲

- [1] 質量百分率で $R=25\sim 45\text{wt}\%$  ( $R$ はNd、Pr、Dy、Tb及びHoのうち1種又は2種以上)、  
 $\text{Co}=0.1\sim 4.5\text{wt}\%$ 、  
 $\text{B}=0.8\sim 1.4\text{wt}\%$ 、  
 $\text{Al}=0.05\sim 3.0\text{wt}\%$ 、  
 $\text{Cu}=0.02\sim 0.5\text{wt}\%$ 、  
 $\text{M}=0.03\sim 0.5\text{wt}\%$  ( $\text{M}$ はZr、Hf、Ti、Cr、Nb、Mo、Si、Sn、Zn、V、W及びCrのうち1種又は2種以上)、  
 $\text{C}=0.01\sim 0.5\text{wt}\%$ 、  
 $\text{O}=0.05\sim 3.0\text{wt}\%$ 、  
 $\text{N}=0.002\sim 0.1\text{wt}\%$ 、  
 $\text{F}=0.001\sim 2.0\text{wt}\%$ 、  
残部Fe及び不可避の不純物からなることを特徴とするR-Fe-B系希土類永久磁石材料。
- [2] Fの含有量が $0.005\sim 1.5\text{wt}\%$ である請求の範囲第1項記載のR-Fe-B系希土類永久磁石材料。
- [3] Fの含有量が $0.008\sim 1.0\text{wt}\%$ である請求の範囲第2項記載のR-Fe-B系希土類永久磁石材料。

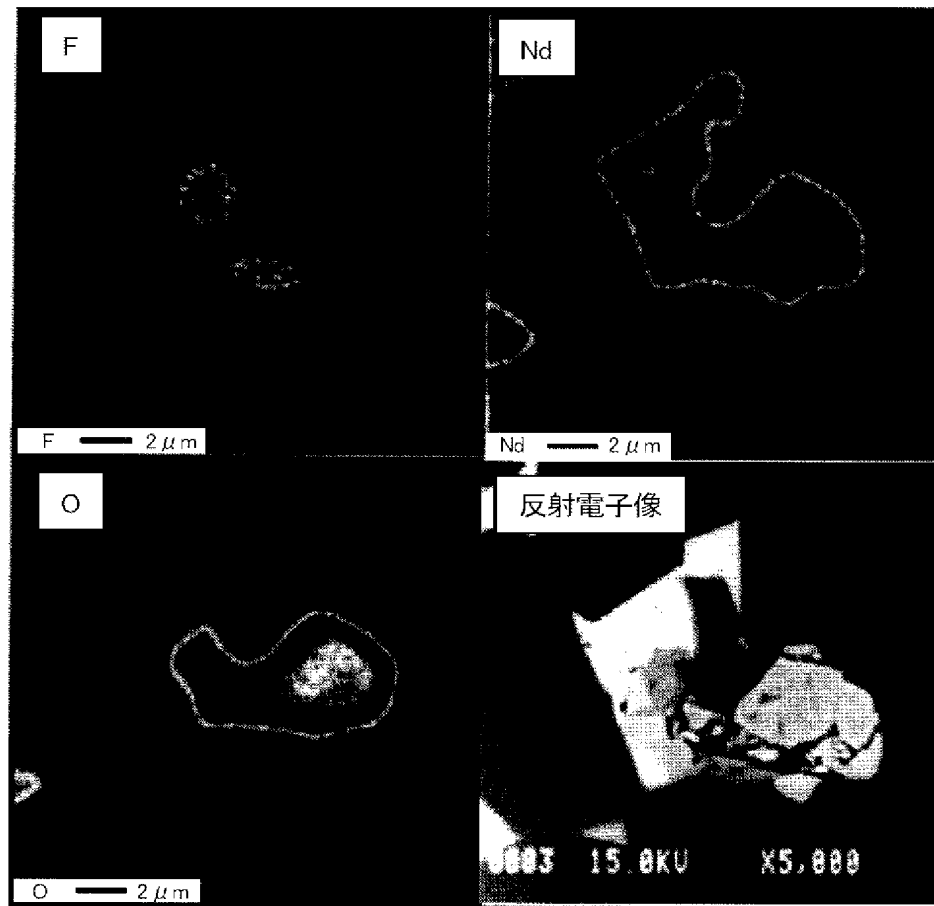
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011241

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C22C38/00, B22F1/00, H01F1/053

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C22C38/00, B22F1/00, H01F1/053

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3009687 B2 (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 14 February, 2000 (14.02.00), Full text (Family: none)	1-3
Y	JP 2003-282312 A (Intametarikkusu Kabushiki Kaisha), 03 October, 2003 (03.10.03), Full text (Family: none)	1-3
Y	JP 62-291903 A (Toshiba Corp.), 18 December, 1987 (18.12.87), Full text (Family: none)	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 September, 2005 (01.09.05)Date of mailing of the international search report  
27 September, 2005 (27.09.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011241

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-128606 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 01 June, 1988 (01.06.88), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 2003-113429 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), Full text & EP 1275741 A1 & US 2003/106615 A1	1-3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C22C38/00, B22F1/00, H01F1/053

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C22C38/00, B22F1/00, H01F1/053

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 3009687 B2 (住友特殊金属株式会社) 2000.02.14, 全文 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2003-282312 A (インターメタリックス株式会社) 2003.10.03, 全文 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 62-291903 A (株式会社東芝) 1987.12.18, 全文 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.09.2005

国際調査報告の発送日

27.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

蛭田 敦

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K

3237

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 63-128606 A (旭化成工業株式会社) 1988.06.01, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2003-113429 A (信越化学工業株式会社) 2003.04.18, 全文 & EP 1275741 A1 & US 2003/106615 A1	1-3